

2006년도 교육대학원 무기화학 및 기말고사
(2006년 6월 1일)
(Coordination Chemistry)

이름 _____

1. 다음의 빈칸을 채워라.

	이름	구조
(예)	<i>mer</i> -triamminetrichlorochromium(III)	
(a)		$[\text{Pt}(\text{ox})_2]^{2-}$
(b)	Δ -tris(acetylacetonato)iron(III)	
(c)		
(d)	dicyanoaurate(I)	분자식
(e)	Ewing-Basset system	

2. $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{CN})_2\text{Br}_2$ 착물에 대하여 가능한 모든 stereoisomer를 그리고 어느 것들이 거울상 쌍 (enantiomer pair) 인지를 적어라. 그리고 각 이성질체에 대하여 ^{13}C NMR 실험을 하였을 때 나타나는 ^{13}C NMR peak의 수를 적어라. (칸의 수는 실제 이성질체의 수보다 많다.)

	(a)	(b)
^{13}C NMR peak 수		
	(c)	(d)
^{13}C NMR peak 수		

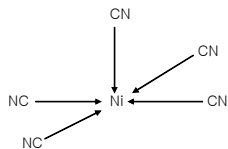
	(e)	(f)
^{13}C NMR peak 수		
	(g)	(h)
^{13}C NMR peak 수		
	(i)	(j)
^{13}C NMR peak 수		

enantiomer pair:

3. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ 는 square pyramidal (사각 피라미드) 구조를 가진다. CN^- 를 σ -donor only 리간드로 생각하고 다음을 풀어라.

(a) 각접침모델 (angular overlap model)을 사용하여 d-orbital과 리간드의 σ -donor orbital의 에너지 준위가 착물에서 어떻게 되는지 그려라. (e_0 로 표시)

(b) $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ 의 σ -donor orbital들을 다음의 다섯 개의 화살표로 표시하였을 때



이들 orbital에 대한 reducible representation은?

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ	5				

Γ 를 irreducible representation들의 합으로 표현하라.

$\Gamma =$

Ni의 4s, 4p, 3d orbital의 symmetry type은? degenerate 되어 있는 orbital 정확히 표시할 것)

orbital	symmetry type
4p _x	
4p _y	
4p _z	
4s	
3d _{z²}	
3d _{x²-y²}	
3d _{xy}	
3d _{yz}	
3d _{zx}	

위를 바탕으로 Ligand Field Theory에 의한 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ 의 MO들의 에너지 준위를 그리고 전자배치를 에너지준위 그림에 화살표로 표시하라. Orbital의 이름을 정확히 표시하라. [MO의 에너지 준위를 그릴 때 (a)의 결과 참조. (CN)⁻는 strong field ligand 이다.]

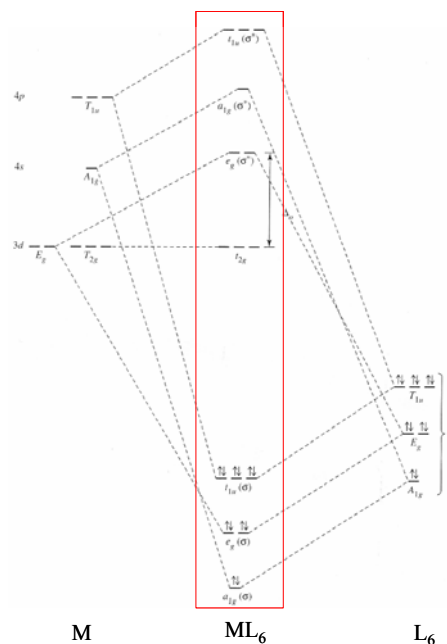
4. 다음의 착물들은 모두 octahedral 구조를 가진다.

(a) 다음 표의 빈칸을 채워라.

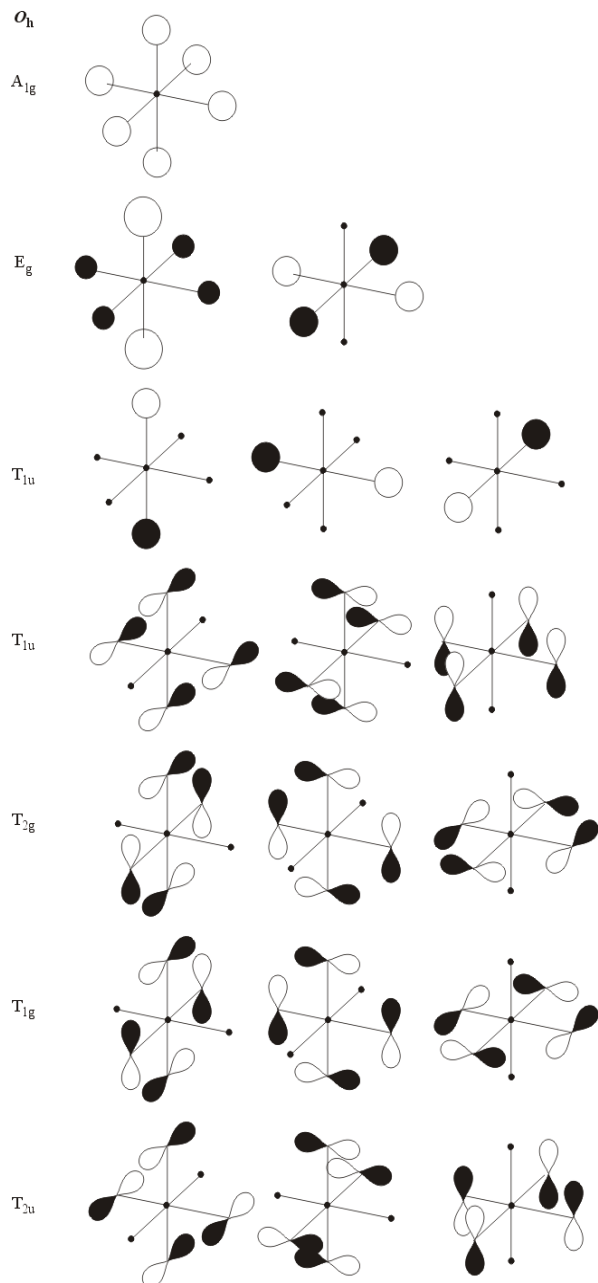
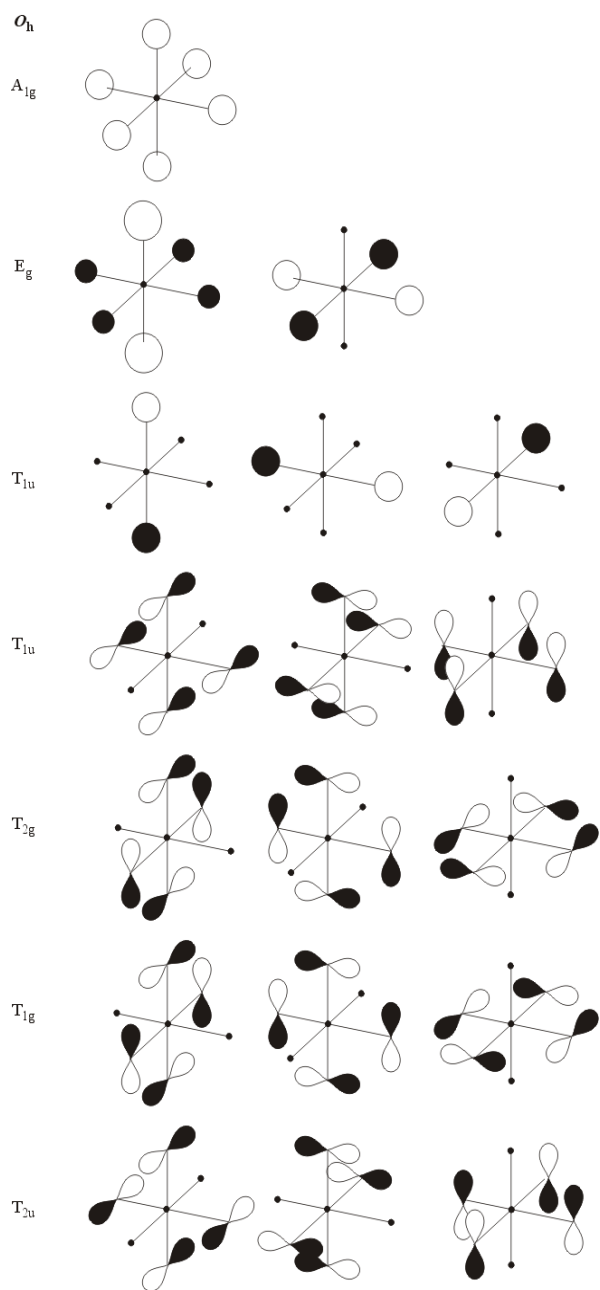
착물	외톨이 전자의 수	LFSE(Δ_o)	Jahn-Teller Effect (yes or no)
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$			
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$			
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$			
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$			
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$			

(b) 위의 표에서 Jahn-Teller Effect를 보이는 착물들의 공통 점은 무엇인지 쓰고 Jahn-Teller Effect가 일어나는 이유에 대하여 써라.

5. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 와 같이 octahedral 구조를 가지는 착물의 MO의 에너지 준위 그림은 다음과 같다.



다음에 주어진 symmetry adapted orbital 그림 위에 모든 MO들의 그림을 그려라. 만일 non-bonding orbital이 있다면 빈 공간을 이용하여 그려라.



참고자료

Character Tables

C_{4v} (4mm)	E	2C ₄	C ₂	2σ _v	2σ _d	$h = 8$
A ₁	1	1	1	1	1	z $x^2 + y^2, z^2$
A ₂	1	1	1	-1	-1	R_z $x^2 - y^2$
B ₁	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$ xy
B ₂	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$

C_{3v}	E	2C ₃	2C ₂	3σ _v	$h = 10, \alpha = 72^\circ$
A ₁	1	1	1	1	z $x^2 + y^2, z^2$
A ₂	1	1	1	-1	R_z
E ₁	2	2 cos α	2 cos 2α	0	$(x, y) (R_x, R_y) (xz, yz)$
E ₂	2	2 cos 2α	2 cos α	0	$(x^2 - y^2, xy)$

D_{6h} (6mm2)	E	2C ₃	2C ₂	σ _h	2S ₆	3σ _v	$h = 12$
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A _{2g}	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E _{1g}	2	-1	0	2	-1	0	$(x, y) (x^2 - y^2, xy)$
A _{1g}	1	1	1	-1	-1	-1	
A _{2g}	1	1	-1	-1	-1	1	z
E _{1g}	2	-1	0	-2	1	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$

D_{6h} (d, mm)	E	2C ₃	C ₂	2C _{2'}	2C _{2''}	i	2S ₆	σ _h	2σ _v	2σ _d	$h = 16$
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A _{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z
E _{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2 - y^2$
B _{1g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	xy
E _{2g}	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B _{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
B _{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E _{1u}	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)

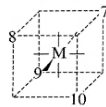
D_{6h}	E	2C ₃	2C ₂	2C _{2'}	σ _h	2S ₆	2S _{6^5}	3σ _v	$h = 20, \alpha = 72^\circ$
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2, z^2$
A _{2g}	1	1	1	-1	1	1	1	-1	R_z
E _{1g}	2	2 cos α	2 cos 2α	0	2	2 cos α	2 cos 2α	0	(x, y)
E _{2g}	2	2 cos 2α	2 cos α	0	2	2 cos 2α	2 cos α	0	$(x^2 - y^2, xy)$
A _{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	z
E _{1u}	2	2 cos α	2 cos 2α	0	-2	-2 cos α	-2 cos 2α	0	$(R_x, R_y) (xz, yz)$
E _{2u}	2	2 cos 2α	2 cos α	0	-2	-2 cos 2α	-2 cos α	0	

O_h (m3m)	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (=C ₄ ²)	i	6S ₆	8S ₆	3σ _h	6σ _d	$h = 48$
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T _{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E _u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

각결점 변수들: 시그마 상호 작용



정팔면체 위치들



정사면체 위치들



삼각쌍뿔 위치들

금속 d 궤도함수의 시그마 상호 작용
(e_σ 단위로 표시)

배위수 (CN)	모양	위치들	리간드 위치	z^2	$x^2 - y^2$	xy	xz	yz
2	선형	1, 6	1	1	0	0	0	0
3	삼각형	2, 11, 12	2	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
3	T 모양	1, 3, 5	3	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	정사면체	7, 8, 9, 10	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
4	평면사각형	2, 3, 4, 5	5	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0	0
5	삼각쌍뿔	1, 2, 6, 11, 12	6	1	0	0	0	0
5	사각 피라미드	1, 2, 3, 4, 5	7	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
6	정팔면체	1, 2, 3, 4, 5, 6	8	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
			9	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
			10	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
			11	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0
			12	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{16}$	$\frac{9}{16}$	0	0

Spectrochemical Series for Ligands

CO > CN⁻ > PPh₃ > NO₂⁻ > phen > bipy > en > NH₃
 > py > CH₃CN > NCS⁻ > H₂O > C₂O₄²⁻ > OH⁻
 > RCO₂⁻ > F⁻ > N₃⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > SCN⁻ > S²⁻ > Br⁻
 > I⁻

π acceptor
(strong field ligand)

π donor
(weak field ligand)